



(19)

(11) Publication number:

57150432 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 56034735

(51) Intl. Cl.: B01J 20/26

(22) Application date: 11.03.81

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 17.09.82(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: DAICEL CHEM IND LTD

(72) Inventor: YUUKI HIRAAKI
OKAMOTO YOSHIO

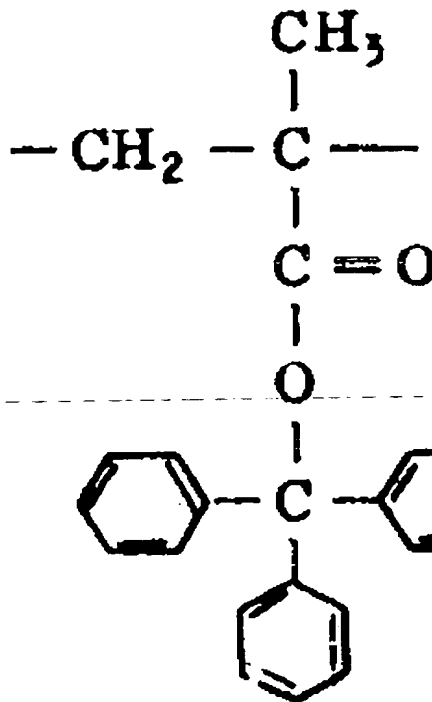
(74) Representative:

(54) ADSORBENT DEPOSITED
WITH OPTICALLY ACTIVE
HIGH POLYMER USED IN
SEPARATION

(57) Abstract:

PURPOSE: To separate optical isomers efficiently in a short time by holding optically active high polymers on a carrier as an adsorbent for sepn.

CONSTITUTION: An adsorbent wherein optically active high polymer materials of the constitutional units consisting essentially of the formula such as triphenyl methyl methacrylate are held on a carrier such as silica gel, alumina or the like is used as the adsorbent for optical resolution of racemic modification, solvent sepn. of a mixture of benzene and toluene, and particularly to be packed in columns for chromatographs. Then, the amt. of the required polymer is reduced, and the optical isomers and mixed solvents are separated stably with good performance in a short time.



I

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—150432

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月17日

B 01 J 20/26

// C 07 C 7/12

G 01 N 31/08

1 3 3

7203—4G

7375—4H

6514—2G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 光学活性な高分子を担持させた分離用吸着剤

⑮ 発明者 岡本佳男

尼崎市武庫之荘東1丁目24—11

⑯ 特 願 昭56—34735

⑰ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)3月11日

堺市鉄砲町1番地

⑲ 発明者 結城平明

⑳ 代理人 弁理士 古谷啓

堺市大美野9番地11

明 細 書

1. 発明の名称

光学活性な高分子を担持させた分離用吸着剤

2. 特許請求の範囲

光学活性な高分子を担体に保持させてなる分離用吸着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光学活性な高分子を担体に保持させてなる分離用吸着剤に関するものであり、ラセミ体の光学分割や例えばベンゼンとトルエンの混合体のような分離の難しい混合体の分離に応用される。特にクロマトグラフ用カラムに充填して利用されるなど広い用途を有するものである。

光学活性物質、例えば澱粉(参照、西ドイツ特許第1013637号、第1013655号、第1016713号)、変性天然産物(例えばカルボキシセルロース)(参照、米国特許第2957917号)又は合成イオン交換樹脂(参照、ベルギー特許第621135号)などから得られる吸着剤(Sorbent)にラ

セミ体溶液を通過させることからなる光学異性体分離のクロマトグラフ法は公知である。

しかしながら、光学異性体を分離するすべての公知のクロマトグラフ法は、極めてわずかの効率しか有しないが、あるいは限定された種類の光学異性体にしか適用されないという欠点を有している。即ち、非対称吸着剤の相当量を使用して製造された場合であっても、光学異性体の混合物の分割は不完全なままであり、そのクロマトグラフ操作によつて与えられる生成物はわずかにしか一方の光学異性体に富んでいないのが普通である。又、分離される光学異性体はカルボン酸基、アミノ基あるいは水酸基などを含んでいることが必要で、吸着剤との間で塩形成あるいは水素結合などによる相互作用を持つことが光学分割のための要因の一つになっている。これらの欠点は従来のクロマトグラフ法の実際的な使用をかなり妨げている。

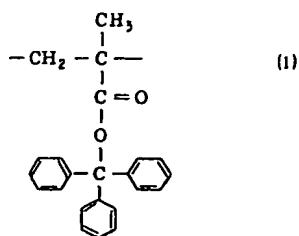
本発明の目的は前記の欠点を持たない新しい光学分割法に用いる充填剤や、さらに溶媒分離

等にも利用できる吸着剤を提供することである。

すなわち、本発明は、光学活性な高分子を担体に担持させた分圧用吸着剤に関するものである。

本発明に用いられる光学活性な高分子物質とは、旋光性を示すものである。該高分子物質の重合度は、5以上であり、比旋光度は、 $[\alpha]_D^{20}$ が絶対値として 3° 以上のものである。

本発明に用いる光学活性な高分子物質には、先ず一般式



で表わされる構造単位を主体とし、重合度が5以上であり、且つ比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ が絶対値として 3° 以上である光学活性な高分子物質が好まし

るための重合法は光学活性なアニオン触媒を開始剤として用いるイオン重合である。

ここでいう光学活性なアニオン触媒とは、光学活性な有機化合物のアルカリ金属化合物及び有機アルカリ金属化合物とこれに配位し得る光学活性な有機化合物からなる錯体のことである。

上記のアニオン触媒の好ましい例としては、リチウム(R)又は(S)-N-(1-フェニルエチル)-アニリドや、(-)-スバルティン-n-BuLi、(+)-6-エチルスバルティン-n-BuLi、(+)-6-ベンジルスバルティン-n-BuLi、及び(-)-ジヒドロスバルティン-n-BuLi等の(+)-又は(-)-スバルティン又はその誘導体とアルカリリチウムとの錯体がある。

リチウム(R)-N-(1-フェニルエチル)アニリドは、(R)-N-(1-フェニルエチル)アニリンとn-BuLiとの反応で合成され得る。又その鏡像体も使用可能である。

(-)-スバルティン-n-BuLiは、(-)-スバルティンとn-BuLiを室温で混合して調製され

い。併例として、本発明ではこのような高分子物質に分離対象の混合物を接触させて、分離させるものである。

上記高分子物質の構成単位(I)を形成するモノマーであるメタクリル酸トルフェニルメチルは従来公知の方法で製造できる。即ち、メタクリル酸銀塩と塩化トリフェニルメチルをエーテル中で反応させて得られる。(N.A. Adrova and L.K. Prokhorova, Vysokomol. Soedin., 1509 (1961) 参照)

上記高分子物質(I)は、共重合可能なモノマーを光学活性を損わない範囲で含んでも良い。共重合可能なモノマーの含有量は、20モル%以下である。この場合、共重合可能なモノマーとしては、スチレン誘導体、共役ジエン類、メタクリル酸エステル、メタクリロニトリル、N,N-ジ置換アクリルアミドなどが例示できる。もちろん、共重合体としては、ブロック共重合体、グラフト共重合体でも良い。

本発明に使用する上記新規高分子物質(I)を得

得る。

更に、次のようなものも例示できる。

スチレン誘導体、メタクリル酸エステル類のリビングポリマーと(-)又は(+)-スバルティン及びその誘導体から得られる錯体などがある。

重合は、溶媒中で実施される。溶媒は、モノマー及びポリマーを少なくとも低重合体の間は溶解するものであればいかなるものでも良いが、アニオン重合及び光学活性な重合を妨害するものは勿論使用できない。

例えば、重合開始剤として、(R)-N-(1-フェニルエチル)アニリドを用いるときは、溶媒としてはベンゼン、トルエンやテトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ピリジン、テトラヒドロピラン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、DMFなどが使用できる。

一方、(-)-スバルティン-n-BuLiを用いるときは、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ヘキサン-ベンゼン混合物、

ヘキサシロトレン混合物などは使用できるが、THFは使用できない。

重合温度は、 $-98^{\circ}\text{C} \sim +60^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ である。

得られた高分子物質(1)は、リビング重合のため、反応終了後、アルコール等で末端封鎖することが好ましい。

本発明に使用する新規高分子物質(1)は、イソタクチック構造を持ち、かさ高いトリフェニルメチルエステル基のために分子が緊密ならせん構造をとっているが、そのらせんの巻き方向が右又は左のどちらかに偏つて分子不斉を形成しているものであつて、高度に光学活性であり、その比旋光度は、THF中で測定した $[\alpha]_D^{20}$ として絶対値が 3° 以上、好ましくは 50° 以上のものである。

かかる高分子物質は、種々の重合度の混合物であることが予想されることから、その比旋光度はその混合物の平均値を示すこともありうる。

比旋光度の測定は次のようにして行なわれる。

即ち、ポリマー $0.05 \sim 0.5\text{ g}$ 、THF 10 ml 、セル 5 cm 、 20°C で初本直読式旋光計(OR-10型)を用いて測定した。

本発明に用いる新規高分子物質(1)は、分子量が高くなるとTHFなどの普通の溶媒に溶解しなくなるので、その比旋光度を測定することは困難になる。

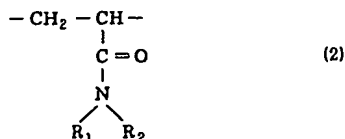
その場合、THF不溶のものについては、酸でTHFに溶解するまで1部加水分解し、その比旋光度を測定すればTHF不溶物の比旋光度はこれより大きいと見做すことが出来る。但し完全に加水分解しては光学活性が失われるので、THFに溶解しはじめる時点で止めることが大事である。

又、本発明に用いる新規高分子物質は、CDスペクトル(円偏光二色性)を測定すると、(THF中室温で) 208 nm 、 252 nm 及び $257 \sim 280\text{ nm}$ (4本)に吸収を示す。このCDスペクトルは日本分光(株)製J-40型円偏光二色性スペクトル測定装置で測定した。又重合度は、グル・

パーミエーション・クロマトグラフ法(GPC法)で測定するが、可溶性重合体については、直接GPC法で測定することができるが、不溶性重合体については、該重合体を加水分解してポリメタクリル酸となし、これを更にメチルエステル化して、ポリメタクリル酸メチルに変換して測定する。

本発明に用いられる新規高分子物質(1)の重合度は5以上であることを必要とする。

また、他の光学活性な高分子物質として、一般式



(但し R_1, R_2 は炭化水素基でその少くとも一つはフェニル基又はナフチル基である)で表わされる構成単位を主体とし、重合度が5以上であり、かつ旋光性を示す光学活性な重合体がある。これは特願昭55-72493号に詳細に開示したも

のである。

このポリアクリル酸アミド(2)の特徴も先に述べた重合体(1)と同様に重合体が不斉のコンホーション(恐らくは巻き方向が左右の何れか一方に偏つたらせん構造)を維持し、その結果重合体分子が分子不斉となつており、それに基づくと考えられる旋光性を示すことである。

本発明のポリアクリル酸アミド(2)は結晶性で、重合度が約40~50以上のものは濃硫酸には溶解するが、一般の有機溶媒には不溶である。またこのポリアクリル酸アミドは高い耐熱性を有し、空气中 180°C に、また窒素雰囲気中では 250°C に6時間放置しても殆んど減量は認められず、 300°C に於いても熔融しない。

本発明の光学活性ポリアクリル酸アミド(2)の構成単位を形成するモノマーであるN, N-二置換アクリルアミドは従来公知の方法で製造できる。即ち、メタクリル酸塩化物と二級アミンを過剰の二級アミンまたは他の三級アミンの存在下に反応させることによつて得られる。

なお、本発明のポリアクリル酸アミドを主体とする高分子物質は、共重合可能なモノマーを光学活性を損なわない範囲で含んでもよい。共重合可能なモノマーの含有量は20モル%以下である。この場合共重合可能なモノマーとしては、スチレン誘導体、共役ジエン類、メタクリル酸エステル、メタクリロニトリル、N, N-二置換アクリルアミドなどが例示できる。勿論共重合体としては、ブロック共重合体、グラフト共重合体でもよい。

又、上記高分子物質(2)の金属錯体を用いることもできる。

本発明のポリアクリル酸アミドを得るための重合法は光学活性なアニオン性媒を開始剤とするイオン重合である。

重合体(2)を得るための重合法は重合開始剤、溶媒等について重合体(1)と同様である。重合体(2)の重合温度は-100~50℃、好ましくは-100~0℃である。

本発明のポリアクリル酸アミド(2)は、種々の

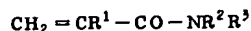
重合度のものの混合物であることが予想され、またその比旋光度はその混合物の平均値を示すこともありうる。

比旋光度の測定は次のようにして行つた。即ちポリマー0.1g, 溶媒10ml, セル光路長10cm, 25℃で日本分光製の旋光計(DIP-181型)を用いて測定した。溶媒としてはトルエンまたはTHFを用いたが、これらの溶媒に溶けない高重合体の場合には濃硫酸を溶媒とした。THFに溶解する重合体の比旋光度($[\alpha]_D^{20}$)は絶対値として3°以上であり、濃硫酸中の高重合体の比旋光度($[\alpha]_D^{20}$)は0.2°以上である。

ポリアクリル酸アミド(2)のTHF溶液中の室温時のCDスペクトルは222nmと246nmに、また260nmにそれぞれ強い吸収を示す。このCDスペクトルは日本分光(株)製J-40型円偏光二色性スペクトル測定装置で測定した。

本発明のポリアクリル酸アミドの重合度はゲル・パーミエーション・クロマトグラム法(GPC法)で測定した値で5以上である。

一般式



(式中、 R^1 は水素原子又はメチルであり、 R^2 は(S)-1-フェニルエチル、(S)-1-ナフチルエチル、(S)-1-シクロヘキシルエチル、(S)-1-シクロヘキシル-1-フェニルメチル又は(1S, 2R)-2-フェニルシクロプロピルであり、そして R^3 は水素原子又はメチルである。)で示される化合物又はその対映体の重合体から本質的になる光学的に活性な重合アクリル酸アミド。

本発明においては以上述べた光学活性な高分子重合体を担体に保持させ、その分離効果を著しく改変したものである。

本発明に用いられる固定相担体又は保持体としては、本発明の高分子物質をコーティングできる充填剤であればいかなるものでもよい。

充填剤として例示するならば、シリカゲル、アルミナ、ガラスビーズなどの無機系充填剤、ポリスチレン、ポリアミド、ポリアクリレート

本発明のポリアクリル酸アミドの金属錯体は次のようにして得られる。即ち光学活性ポリアクリルアミドの溶液に錯体を形成させようとする金属化合物の溶液を加え、必要に応じて沈澱剤を加えて錯体を沈澱、分離する。ポリアクリルアミドの溶媒としてはトルエン、THF、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが使用できる。金属化合物としては塩化物、無機塩、水酸化物、アルコキシド、カルボニル化合物、有機酸塩、有機化合物錯体などが使用される。

あるいは、これらの光学活性なポリメタクリル酸トリフェニルメチルエステルやポリアクリル酸アミドなどの誘導体も考えられる。

これらの高分子物質は、その構造の中に不斉炭素による光学活性基が存在しないものである。分子不斉によつて旋光性を示すものである。一方、その構造の中の不斉炭素による光学活性基が存在する高分子物質としては例えば、セルロースアセテートや、次のようなものが例示できる。

などの高分子物質からなる有機系吸着用充填剤などがある。

これらの固定相担体については、必要に応じて前もつて、前処理することもできる。前処理としては、シラン処理などがある。

本発明において、固定相保持体に本発明の高分子物質を含ませる方法としては、物理的に被覆する方法又は化学的に結合させる方法などもある。

被覆方法としては例えば得られた高分子物質を溶媒に溶解し、これを固定相保持体に加えて、溶媒を留去、乾燥させる方法がある。

又、固定相充填剤の存在下に重合反応を行なうこともできる。

なお、固定相保持体としては、該高分子物質を変質させないものを選ぶことが好ましい。

又、適当な空隙をもつものが好ましい。

固定相担体へ該高分子物質を含ませる量としては、0.01～100重量%である。

本発明においては、好ましい固定相担体とし

ては、全多孔性微粒子充填剤が液体クロマトグラフ分析に用いられる。全多孔性微粒子としては、平均粒子径が $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ であり、平均細孔直径が $100\sim 5,000\text{\AA}$ のものである。

本発明における光学分割法の対象となるラセミ体は次のようなものである。

即ち、本発明の方法によれば、基本的には、溶媒に可溶なものであれば、いかなるラセミ体についても光学分割でき、脂肪族、脂環族或は芳香族の炭化水素、ハロゲン化物、アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、アミン、エーテル、エステル、アミド、ニトリルなどが含まれるが、具体的に例示すればヘキサヘリセン、テトラメチル〔2.2〕パラシクロファン、1-フェニルエチルアルコール、メントール、カンファアール、ムスコン、1-フェニルエチルアミン、トレガー塩基、ステレンオキシド、安息香酸メンチル、メタクリル酸ビナコリル、〔8〕〔8〕パラシクロファン、トランス-ビスクロ〔8.8.0〕オクタデカ-1(10)-エンなどがあげられる。

又、光学分割の効率を向上させるため、必要に応じてラセミ体をエステル化、アセタール化、アシル化などの様な前処理することも好ましい。例えばメントールを前処理してメンチルベンゾエート或はメンチルp-メ-ブチルベンゾエートに変換してから本発明の光学分割を行なうことができる。「又、ラセミ体のポリマーも分割できる。例えば本発明に記載の光学活性な高分子物質のラセミ体などである。」

本発明の光学分割法の実施に当たっては液体クロマトグラフィーのための適当な溶媒を選定することが必要である。即ち、ラセミ体の溶媒であり、且つ分離能の優れた溶媒が必要である。

本発明の光学分割法において担体を介在させることによつて次のような利点が生ずる。

- (1) 分割に要するポリマーの量がかなり節減される。
- (2) ポリマーだけを用了した場合に比べてカラムの段数が大きく向上させることもできる。
- (3) 分割に要する時間が大巾に短縮される。

(4) 溶媒可溶な比較的比重程度のポリマー充填剤として用いることもできる。

(5) カラムの目づまりがなく性能が安定している。又、耐久性もすぐれる。

(6) ポリマーの溶液からつくるのでカラムの作製が容易であり、性能の一定したカラムをつくり易い。

また、本発明の分離用吸着剤はベンゼン、トルエンの混合溶媒の分離も有効に実施でき、その詳細を次に述べる。

以下本発明を本発明に用いる光学活性な新規高分子物質の合成例及びこれを用いた本発明の光学分割法の実施例について説明するが、本発明はこれらの例によつて制限されるものではない。

合成例-1

光路長1.0cmの密閉した旋光度測定用セル中にメタクリル酸トリフェニルメチル0.15gを入れ、3mlのトルエンに溶かし、-4.0℃に冷却する。これに、メタクリル酸トリフェニルメ

チルに対して5モル当のD-ブチルリチウムと、その1.2倍モルの(-)-スバルテインを室温でトルエンに溶かしたものを加える。

旋光計中で、-40℃に保ちつつ旋光度を測定する。旋光度は次第に上昇し、1.5時間後 $\alpha_D^{20} = +2.40^\circ$ に達する。

反応液を取り出し、30 mlのメタノール中に加え、ポリマーを沈澱させる。ポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、室温で乾燥させる。得られたポリマーの重合度は4.2であり、比旋光度 ($[\alpha]_D^{20}$) は $+262^\circ$ である。収率は100%であつた。

合成例-2

4.5 gのN,N-ジフェニルアクリルアミドを90 mlのトルエンに溶し、液体窒素を用いて-96℃に冷却する。一方(-)-スバルテイン12ミリモルをトルエン5 mlに溶かし、これに10ミリモルのブチルリチウムのトルエン溶液5 mlを加え、室温で反応させて重合開始剤を調製した。この溶液1.0 mlを-96℃に冷却し、

前記モノマー溶液に攪拌しながら加える。直ちにポリマーが析出する。-96℃で1時間反応させた後、反応内容物をメタノール中に注ぎ、生成したポリマーの沈澱を濾取し、メタノールで洗浄、乾燥させる。4.2 gのポリマー(収率93%)が得られた。ポリマーはTHF可溶で、重合度は2.3であり、比旋光度 ($[\alpha]_D^{20}$) は -47.2° (THF中)であつた。またそのCDスペクトルは図8に示す如くであつた。

吸着剤の製造例-1

多孔質シリカゲル、例えば平均粒子径が10 μm で平均細孔直径が1000 Åのメルク社製LiChrospher SI 1000 (2.74 ϕ)を乾燥後、これにトルエン(15 ml)、トリエチルアミン(2 ml)、ジフェニルジクロロシラン(2 ml)を加える。混合物を24時間還流する。反応混合物をメタノール(150 ml)に注ぎ、不溶部を濾取してメタノールで十分洗浄後乾燥する。収量2.75 g。

上記の処理を施したシリカゲルに先に合成例

1の方法で合成した(+)-ポリメタクリル酸トリフェニルメチル(平均重合度約4.2、THF中の比旋光度 ($[\alpha]_D^{20} + 262^\circ$) 0.41 gのTHF溶液(5 ml)を加えた後、THFを留去する。残渣をメタノールで十分洗浄する。

この充填剤を内径0.46 cm、長さ25 cmのカラムとして高速液体クロマトグラフ(日本分光装置)により光学分割を行う。

分離例-1

製造例1のカラムによりメタノールを溶媒としてトランス-1,2-シクロヘキサジオールジベンゾエートの光学分割を行ない図1のような結果が得られた。

一方、この分割を担体を用いなくて、先に合成した(+)-メタクリル酸トリフェニルメチルを粉碎して得た充填剤で光学分割を行つた結果を図2に示す。分離度はこの方が若干低い。

分離例-2 ~ 10

多孔性シリカに(+)-ポリトリフェニルメチルメタクリレートを持させて、これを液体クロ

マトグラフカラムに充填し、各種ラセミ体の光学分割を行なつた。日本光学のUV-254-B(商品名)を検出器としてトウインクルクロマトグラフ(商品名)を用いた。溶媒はメタノールを流速0.5 ml/分で使用した。カラムはステンレス鋼製で、内径0.46 cm、長さ25 cmであり、これにスラリー法で各充填剤を充填した。カラムの容量(dead volume)は3.4-3.5 mlであつた。流速0.5 ml/分のときアセトンでの理論段数はカラム1L-29-1とカラム1L-28-1が4200、カラム1M-04-1が3600であつた。各カラムの充填剤は次の通りである。

カラム1L-29-1

多孔性シリカとして、E.メルク社のLiChrospher SI 1000(商品名)2.50 gをテトラヒドロフラン5.0 ml中にポリトリフェニルメチルメタクリレート0.375 g含む溶液に加え、溶媒を留去して減圧乾燥後、メタノールで洗浄した。

カラム1L-28-1

の旋光度は $[\alpha]_D^{20} + 300^\circ$ (テトラヒドロフラン)であつた。

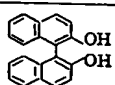
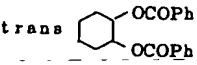
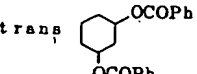
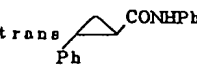
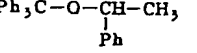
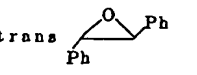
試験したラセミ体とその分割結果は次の表に示す通りである。

2.50 g の LiChrospher SI 1000 を大過剰のジフエニルジクロロシランとトリエチルアミンで処理し、メタノール洗浄後乾燥した。これを0.375 g のトリフエニルメチルメタクリレートにテトラヒドロフラン 5.0 ml 中含む溶液に加えて、溶媒を留去し、減圧乾燥後メタノールで洗浄した。

カラム 1M-04-1

多孔性シリカとして粒径が $10 \mu m$ で平均細孔径が 500 \AA の LiChrospher SI 500 (商品名) をジフエニルジクロロシランで処理し、これを2.50 g、5.0 ml のテトラヒドロフラン中に0.55 g のポリトリフエニルメチルメタクリレートを含む溶液に加えた。溶媒を留去した後、減圧乾燥し、メタノールで洗浄し乾燥した。これをベンゼン-ヘキサン混合物 (1:1) 10 ml 中に1時間放置し、次に濾過乾燥の後メタノールで洗浄した。

上記の3種の充填剤に使用したポリトリフエニルメチルメタクリレートは全て同じもので

分離例	使用カラム	容 量 比 ^b		分離係 ^c	分離度 ^d
		より弱く吸着される 対象体のピーク	より強く吸着される 対象体のピーク		
2 	1L-29-1	0.30	0.63	2.10	1.91
	1L-28-1	0.26	0.55	2.12	1.85
	1M-04-1	0.43	1.08	2.51	3.46
3 	1L-29-1	2.32	3.72	1.59	1.23
	1L-28-1	2.68	5.03	1.88	2.16
4 	1L-29-1	1.15	1.66	1.44	1.17
	1L-28-1	0.98	1.33	1.34	0.93
5 	1L-29-1	0.23	0.30	1.30	0.66
	1L-28-1	0.18	0.24	1.33	0.5
6 	1L-29-1	1.61	1.96	1.3	0.3
7 Tröger base	1L-28-1	0.32	0.59	1.64	1.81
8 	1L-29-1	0.45	2.35	5.24	3.03
	1L-28-1	0.29	1.51	5.22	3.09
9 Cr(acac) ₃ e	1L-28-1	0.24	0.33	1.35	0.5
10 Co(acac) ₃ f	1L-28-1	0.23	0.33	1.44	0.5

$$b. \text{ 容量比 } (k') = \frac{[(\text{対象体の保持時間}) - (\text{デッドタイム})]}{\text{デッドタイム}}$$

$$c. \text{ 分離係数 } (\alpha) = \frac{\text{より強く吸着される対象体の容量比}}{\text{より弱く吸着される対象体の容量比}}$$

$$d. \text{ 分離度 } (R_s) = \frac{2 \times \left(\frac{\text{より強く吸着される対象体と} \\ \text{より弱く吸着される対象体の} \\ \text{両ピーク間の距離}}{\text{両ピークのパンド幅の合計}} \right)}{}$$

e. トリスアセチルアセトナートクロミウム

f. トリスアセチルアセトナートコバルト

4. 図面の簡単な説明

図1、図2共に本発明の分離剤を用いて、光学分割をした結果を示す。

図3は合成例2で得たポリマーのCDスペクトルを示す。

出願人代理人 古 谷 馨

図 - 1

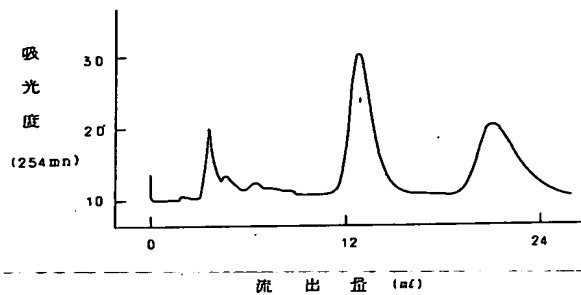


図 - 2

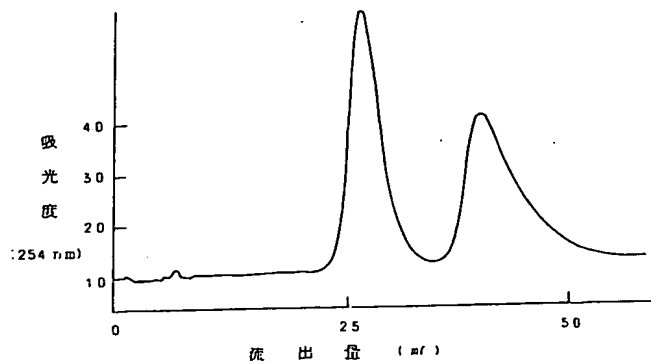
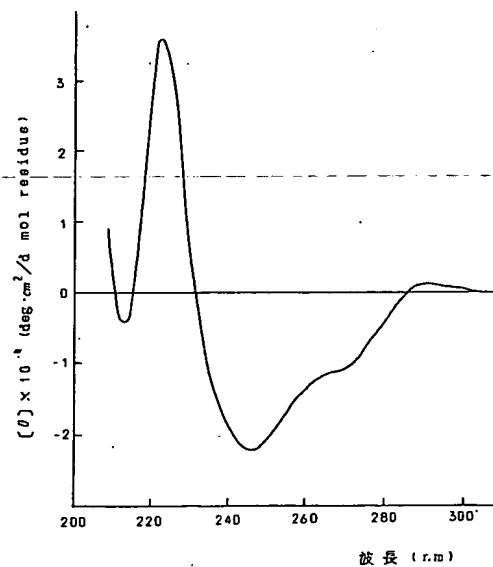


図 - 3



手続補正書(自発)

昭和56年7月27日

特許庁長官 島田 春樹 殿



1. 事件の表示

特願昭56-34755号

2. 発明の名称

光学活性な高分子を担持させた分顔用顔料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(290)ダイセル化学工業株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の5中井ビル

(4889)弁護士 古 谷 馨



5. 補正の対象

明細書中の発明の詳細な説明の欄及び図面

6. 補正の内容

- (1) 明細書中2頁5行の「しないが、」を「し
ないか、」に訂正する。
- (1) 同17頁7行の「」を、9行の「」に訂正する。

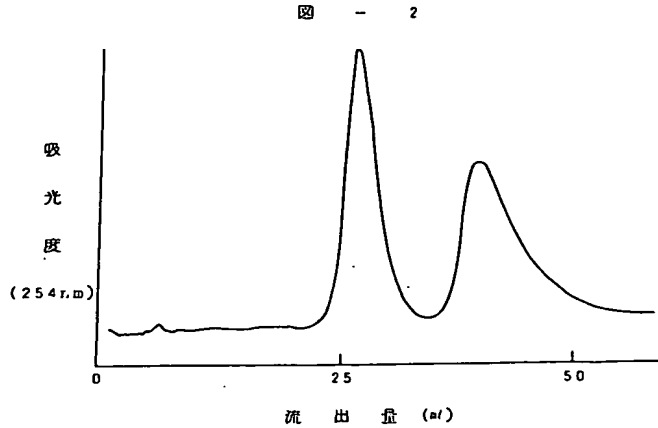
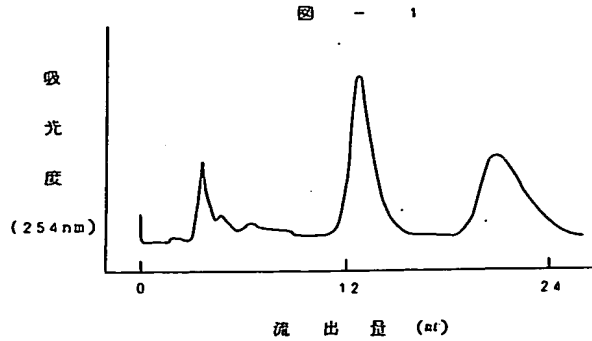


各々削除する。

- (1) 同18頁1行の「ポリマー」の次に「を」を挿入する。
- (1) 同18頁2行の「も」を「が」に訂正する。
- (1) 同18頁9, 10行の「でき、その詳細を次に述べる。」を「できる。」に訂正する。
- (1) 同19頁11行の「)は」の次に「テトラヒドロフラン中」を挿入する。
- (1) 同19頁15行の「溶し、液体溶媒を用いて」を「溶解し、」に訂正する。
- (1) 同19頁末行の「-96℃に冷却し、」を削除する。
- (1) 同20頁7行の「 $[\alpha]_D^{25}$ 」を「 $[\alpha]_D^{20}$ 」に訂正する。
- (1) 同23頁末行より24頁2行の「レートは全て同じものでその透光度は $[\alpha]_D^{20} + 80^\circ$ (テトラヒドロフラン)であつた。」を「レートは合成例1で合成したものである。」に訂正する。
- (1) 同25頁の表中「Träger base」を「トレ

ガー塩基」に訂正する。

- (1) 図面中第1図及び第2図を別紙の如く訂正する。



手続補正書(自発)

昭和56年9月28日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1 事件の表示

特願昭56-54735号

2 発明の名称

光学活性な高分子を担持させた分離用

吸着剤

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(290)ダイセル化学工業株式会社

4 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6509)弁理士 古 谷 誠

5 補正の対象

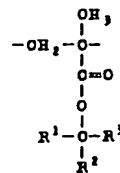
明願書中の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

- (1) 明願書中13頁14行の次に改行して次を挿入

特許庁

「光学活性なポリメタクリル酸トリフェニルメチルエステルの開導体としては次のようなものがある。即ち、一般式が



式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一又は異なつてい

てもよく、各々 C_6H_5 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$ 、 C_{10}H_7 、



又は $\text{C}_6\text{H}_2\text{-Z}_n$ であり、 X 、 Y 及び Z はアルキ

ル基、アルコキシル基、芳香族基であり、 m 、 n 及び p は置換基の個数を示し1より3の整数である。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が同時に C_6H_5 であることを除く。

で表わされる構成単位を主体としたことを特徴とする有機重合体又はその共重合体がある。」

(1) 同20頁9行に続いて改行して次を挿入

「合 成 例 - 3

ジフエニル-2-ナフチルメチルメタクリレートモノマーを用いて単独重合を行なった。

重合はすべて窒素気流下でアンプル型ガラス重合管を用いて行なった。所定量のモノマーを溶媒に重合管中で溶解させ、これを所定の温度にした後、あらかじめ温度で調整しておいた触媒を添加して重合を開始した。所定の時間重合後、少量のメタノールで重合を停止し、ポリマーを大量（溶媒の10倍量）のメタノール中に沈殿させた。これをすぐに過心分離し、メタノール不溶物を一定量になるまで乾燥させた。

トルエン1.0 ml 中で1.0 g (2.6 mmol) のモノマーと0.15 mmol の BuLi 触媒を用いた重合結果を以下に示す。

触 媒	(a) 重合温度 (°C)	重合時間 (時)	収 率 (%)	$[\alpha]_D^{25}$ (°)	(b) 重合度
BsSp-BuLi	-78	120	100	+378	50

は少量のメタノールで行ない、ポリマーは大量（10～15倍量）のメタノール中に沈殿させて得た。

(1) 重合溶媒

常法により精製したトルエンを用いた。

(2) 調 整 剤

o n-ブチルリチウム (BuLi)

テグラーの方法により、n-ブチルクロライドと金属リチウムをn-ヘプタン中で反応させ調整したものを用いた。

(3) 配 位 子

o (-)-スベルタン (Sp)

市販品 (SIGMA-会社名-の製品) の L-(-)-スベルタインを減圧蒸留し、トルエン溶媒として調整したものを用いた。

(4) 触媒調整

トルエン中、室温下で (a) と (b) をモル比 1 : 1.2 で混合して調整した。

(5) 各反応試剤の使用濃度

モノマー：両者各々 1 g

(a) 触 媒

BsSp-BuLi : (+)-4-ベンジルスベルタイン-n-ブチルリチウム錯体

BuLi のヘプタン溶液と (+)-4-ベンジルスベルタインのトルエン溶液を重合直前に室温で混合して用いた。

(モル比 BuLi/BsSp = 1/1.2)

(b) THF 中で測定した。

(c) 重合度は GPC で測定した。

GPC は日本分光製 YLO-10 高速液体クロマトグラフ, Shodex GPC A-80M カラム, UV-254-X 検出器を用いて、THF を溶媒として測定した。分子量の校正は標準ポリステレンを用いて行なった。

合 成 例 - 4

ジフエニル(4-ピリジル)メタクリレートとトリフエニルメチルメタクリレートとを用いて共重合を行なった。

重合は、すべて窒素気流下で行ない、重合管はアンプル型ガラス重合管を用いた。重合停止

トルエン: 5.0 ml

触 媒: モノマーの 0.5 mmol %

アンプル型ガラス重合管中で重合温度-78°C, 24時間共重合した結果を以下に示す。

(a) モノマー比	収 率 (%)	テトラヒドロフランに可溶分		テトラヒドロフランに不溶分	
		(%)	$[\alpha]_D^{25}$ (°)	(%)	$[\alpha]_D^{25}$ (°)
0.9	91	46	+360°	25	0°

(脚注) (a) テトラヒドロフラン中で測定した。

(b) $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 中で測定した。

(c) 共重合体中のジフエニル(4-ピリジル)メチルメタクリレート対トリフエニルメチルメタクリレートのモル比

旋光度は、日本分光製 DIP-161 型デジタル旋光計を用いて、25°C, 546 nm 又は 589 nm (D線) で測定した。

(1) 同21頁8行に続いて改行して次を挿入
「吸着剤の製造例-2

大孔径多孔性シリカゲル Lichrospher SI 1000 (メルク社) を大過剰のジフエニルジクロ

ルシランで処理する。シラン処理したシリカゲル(2.50φ)に合成例-3で合成した重合体(0.55φ)をテトラヒドロフランを用いて担持させ充填剤を得た。

充填剤(約2.5φ)をスラリー法で長さ25cm、内径0.46cmのステンレスカラムに充填した。

融着剤の製造例-3

合成例4で得たポリマーを用いて、融着剤の製造例-2と同様にカラムを製作した。」


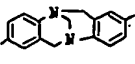
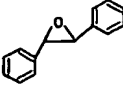
- (1) 同24頁8行「表」を「表-1」に訂正
 (1) 同25頁の表の最上段に「表-1」を加入
 (1) 同24頁10行の次に改行して以下の記載を加入

「分離例-11~13

融着剤の製造例-2で得たカラムを用いて高速液体クロマト法によりラセミ体を分離した。分離には日本分光 TRI ROTAR-II クロマトグラフと UV-100-Ⅲ 検出器を使用し、メタノールを溶離剤として用いた。メタノールの流速

は0.80ml/minで、カラムの空隙容積(void volume)は5.55mlであつた。結果を表-2に示す。

表 - 2

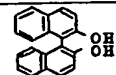
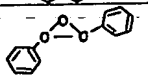

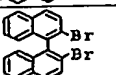
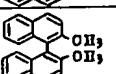
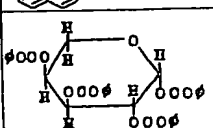
分離例	ラセミ体	容 量 比 (k')		分離係数 (α)	分離度 (Rs)
		保持時間の小さい対準体	保持時間の大きい対準体		
11	 2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフタル	0.61	0.79	1.30	0.52
12	 トレガー塩基	1.31	1.41	1.24	0.72
13	 トランス-スチレンベンゾキサイド	1.09	1.87	1.72	2.20

分離例-14~19

融着剤の製造例-3で得たメタクリル酸トリ

フェニルメチル-メタクリル酸ジフェニル(4-ピリジル)メチル共重合体のカラムを用いて、分離例11と同様にして光学分離を行なった。結果を表-3に示す。

表 - 3

分離例	サンプル	k' ₁	k' ₂	α	Rs
14		1.10	2.14	1.94	1.57
15		0.44	0.40	1.38	0.99
16		1.17	2.66	2.27	1.03
17		1.25	1.57	1.26	0.92
18		0.09	0.22	2.46	0.75
19		0.94	1.55	1.44	1.25